

03.12.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

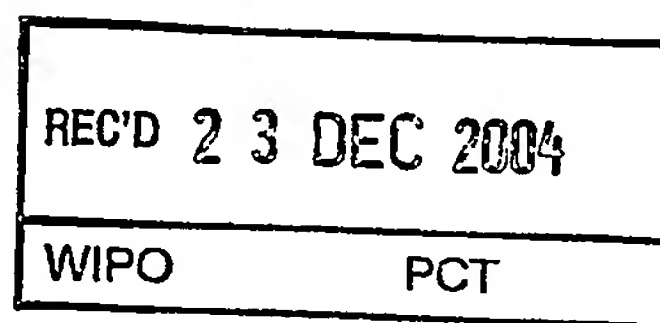
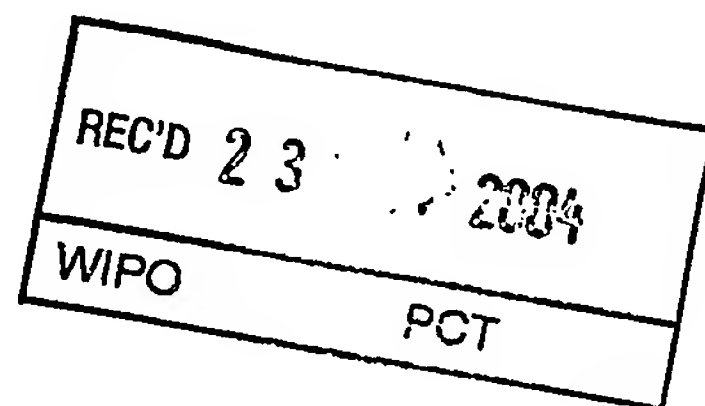
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月19日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-042496  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2004-042496]

出願人 株式会社ニコン  
Applicant(s):

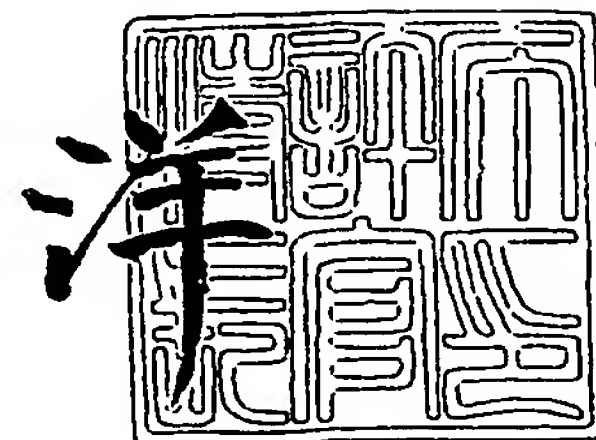


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月・6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 04-0101NK  
【提出日】 平成16年 2月19日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03B 20/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン内  
    【氏名】 星加 隆一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン内  
    【氏名】 石沢 均  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004112  
    【氏名又は名称】 株式会社ニコン  
【代理人】  
    【識別番号】 100112427  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 藤本 芳洋  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 168687  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0016868

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置の前記基板ステージ上に搭載される光学部品であって、

前記露光ビームにより照射される光照射面と、

前記光照射面の表面に形成された二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 及びフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の中の少なくとも1つからなる微粒子層により構成される接着微粒子層と、

前記接着微粒子層の表面に形成された非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜と、を備えることを特徴とする光学部品。

**【請求項 2】**

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置の前記基板ステージ上に搭載される光学部品であって、

前記露光ビームにより照射される光照射面と、

前記光照射面の表面に形成された接着面と、

前記接着面の表面に形成された非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜と、を備えることを特徴とする光学部品。

**【請求項 3】**

前記接着面は、フッ化水素によるエッチング面であることを特徴とする請求項 2 記載の光学部品。

**【請求項 4】**

前記光照射面は、基材ガラスを有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れか一項に記載の光学部品。

**【請求項 5】**

前記光照射面は、基材ガラス及び前記基材ガラスの少なくとも一部に形成された金属膜を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れか一項に記載の光学部品。

**【請求項 6】**

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置であって、

前記基板ステージ上に請求項 1 乃至請求項 5 の何れか一項に記載の光学部品を備えることを特徴とする投影露光装置。

**【請求項 7】**

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた投影露光装置であって、

前記基板ステージ上に、

前記露光ビームにより照射される光照射面と、前記光照射面の表面に形成された接着微粒子層と、前記接着微粒子層の表面に形成された非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜とを有する光学部品と

を備えることを特徴とする投影露光装置。

**【請求項 8】**

前記接着微粒子層は、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 及びフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の中の少なくとも1つからなる微粒子層により構成されることを特徴とする請求項 7 記載の投影露光装置。

**【請求項 9】**

前記光照射面は、基材ガラスを有することを特徴とする請求項7または請求項8に記載の投影露光装置。

【請求項10】

前記光照射面は、基材ガラス及び前記基材ガラスの少なくとも一部に形成された金属膜を有することを特徴とする請求項7または請求項8に記載の投影露光装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学部品及び投影露光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、半導体素子、撮像素子（CCD等）、液晶表示素子、又は薄膜磁気ヘッド等のデバイスを製造するためのリソグラフィ工程でマスクパターンを感光性の基板上に転写するために用いられる液浸法を用いた投影露光装置に使用される光学部品、及び該光学部品を用いた投影露光装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体素子等を製造する際に、マスクとしてのレチクルのパターンの像を投影光学系を介して、感光性の基板としてのレジストが塗布されたウエハ（又はガラスプレート等）上の各ショット領域に転写する投影露光装置が使用されている。従来は投影露光装置として、ステップ・アンド・リピート方式の縮小投影型の露光装置（ステッパ）が多用されていたが、最近ではレチクルとウエハとを同期走査して露光を行うステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置も注目されている。

【0003】

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短くなるほど、また投影光学系の開口数が高いほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い投影露光装置で使用する露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。そして、現在主流の露光波長は、KrFエキシマレーザの248nmであるが、更に短波長のArFエキシマレーザの193nmも実用化されている。

【0004】

ところで露光光の短波長化に伴い所望の結像性能を確保しつつ露光に十分な光量を確保できる透過率を有する硝材は限定されていることから、投影光学系の下面とウエハ表面との間を水、又は有機溶媒等の液体で満たし、液体中での露光光の波長が、空気中の $1/n$ 倍（ $n$ は液体の屈折率で通常1.2～1.6程度）になることを利用して解像度を向上する液浸型の投影露光装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】 特開平10-303114号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述の液浸型の投影露光装置においては、液浸露光が終了した際、ウエハステージ（基板ステージ）上に液体が残らないようにする必要がある。即ち、基板ステージ上には、照射量モニタ、照度むらセンサなどの装置を構成する光学部品、空間像計測装置（AIS系）の指標板、レチクルのアライメントの際に用いられるフィデューシャルマーク（FM）などが搭載されているが、照射量モニタ、照度むらセンサなどの光照射面上の排水が完全に行われなない場合には、光照射量や光照度の計測を正確に行うことができない。また、空間像計測装置（AIS系）の指標板上の排水が完全に行われなない場合には、指標板上の液体が蒸発することにより指標板の面形状が変化し空間像計測装置による計測に誤差が生じることになる。また、フィデューシャルマーク上の排水が完全に行われなない場合には、フィデューシャルマーク上の液体が蒸発することによりフィデューシャルマークの形状が変化しレチクルアライメントを正確に行うことができない。そのため、基板ステージ上に配置される光学部品の表面は長期にわたる撥水性を有することが要求される。

【0007】

この場合、非晶質フッ素樹脂を光学部品の表面に塗布・薄膜化することによって光学性能の高い撥水性光学薄膜を作成することが考えられる。即ち、非晶質フッ素樹脂は樹脂の中でも特に透明で紫外線透過率が高い材料であり、なおかつ樹脂表面に配位している-CF<sub>3</sub>結合によって有機物中で最も小さい表面張力を示すものであるために、すぐれた撥水



性能をもつ材料でもある。

【0008】

しかしながら、光学部品の表面に施した撥水性光学薄膜は、液浸状態でエネルギーの高い紫外レーザを照射すると、薄膜が吸収した微量な光のエネルギーが温度に変換され、比較的短い期間で薄膜が膨潤してしまい膜中に水が浸入する。この場合に、フッ素樹脂薄膜と光学部品表面との密着性が悪いと膜が剥離してしまい、光学性能に悪影響が生じ、撥水性能が劣化するために基板ステージ上に水滴が残ってしまうことになる。

【0009】

一般に、光学部品表面にフルオロアルキルシランのようなカップリング剤を反応させてバインダ層を形成し、その上にフッ素樹脂薄膜を成膜すると密着性の良い薄膜が得られることが知られているが、フルオロアルキルシランは紫外レーザ光を吸収し、分解してしまうため、レーザ照射後の密着性を得ることができなかった。

【0010】

本発明の課題は、紫外レーザ照射耐久性を備えた撥水性膜を有する光学部品、及び該光学部品を搭載した投影露光装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

基材ガラスとの密着性は、ポリマ分子の末端基 $-CF_3$ が化学的に安定であるため、水素結合や縮合反応など化学的な結合を期待できない。発明者は化学的な結合にたよらず、分子間引力を増大させる方法を検討した結果、接着層の表面積を大きくすることによって付着エネルギーを増大させることを考えた。

【0012】

即ち、請求項1記載の光学部品は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置の前記基板ステージ上に搭載される光学部品であって、前記露光ビームにより照射される光照射面と、前記光照射面の表面に形成された二酸化ケイ素( $SiO_2$ )、フッ化マグネシウム( $MgF_2$ )及びフッ化カルシウム( $CaF_2$ )の中の少なくとも1つからなる微粒子層により構成される接着微粒子層と、前記接着微粒子層の表面に形成された非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜とを備えることを特徴とする。

【0013】

この請求項1記載の光学部品によれば、接着微粒子層を形成する二酸化ケイ素( $SiO_2$ )、フッ化マグネシウム( $MgF_2$ )及びフッ化カルシウム( $CaF_2$ )の中の少なくとも1つからなる微粒子層は、基材のガラス(主成分 $SiO_2$ )と親和性が良く、基材ガラスと程よい密着性が得られる。また、表面に粒子の径に由来する凹凸を生じる。更に、二酸化ケイ素等は紫外線透過率が非常に高い材料であるので、それ自身のレーザ照射耐久性も高い。従って、二酸化ケイ素( $SiO_2$ )、フッ化マグネシウム( $MgF_2$ )及びフッ化カルシウム( $CaF_2$ )の中の少なくとも1つからなる微粒子層を成膜した後、非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成すると、非晶質フッ素樹脂は、二酸化ケイ素等の微粒子の空隙に入り込み、抱きかかえるように乾燥・固化する。非晶質フッ素樹脂自身の機械的な強度は高いため、基材に密着させた撥水性膜の強度は高いものとなる。

【0014】

また、請求項2記載の光学部品は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置の前記基板ステージ上に搭載される光学部品であって、前記露光ビームにより照射される光照射面と、前記光照射面の表面に形成された接着面と、前記接着面の表面に形成された非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜とを備えることを特徴とする。

【0015】

また、請求項3記載の光学部品は、前記接着面がフッ化水素によるエッチング面である

ことを特徴とする。

【0016】

この請求項2及び請求項3記載の光学部品によれば、光照射面に、例えば、フッ化水素によりエッチングしたエッチング面により構成される接着面を有するため、接着面上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成すると、非晶質フッ素樹脂は、接着面の空隙に入り込み、抱きかかえるように乾燥・固化する。非晶質フッ素樹脂自身の機械的な強度は高いため、基材に密着させた撥水性膜の強度は高いものとなる。

【0017】

また、請求項4記載の光学部品は、前記光照射面が基材ガラスを有することを特徴とする。

【0018】

また、請求項5記載の光学部品は、前記光照射面が基材ガラス及び前記基材ガラスの少なくとも一部に形成された金属膜を有することを特徴とする

この請求項4及び請求項5記載の光学部品によれば、光照射面上に形成された撥水性膜は、レーザ照射耐久性を有することから、投影露光装置の基板ステージ上に搭載されている光学部品の光照射面の撥水性を長期間にわたって維持することができる。

【0019】

また、請求項6記載の投影露光装置は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置であって、前記基板ステージ上に請求項1乃至請求項5の何れか一項に記載の光学部品を備えることを特徴とする。

【0020】

この請求項6記載の投影露光装置によれば、基板ステージ上に光照射面の撥水性を長期間にわたって維持することができる光学部品を搭載しているため、液浸露光を繰り返した場合においても、光学部品の光照射面上の排水を確実に行うことができる。

【0021】

また、請求項7記載の投影露光装置は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた投影露光装置であって、前記基板ステージ上に、前記露光ビームにより照射される光照射面と、前記光照射面の表面に形成された接着微粒子層と、前記接着微粒子層の表面に形成された非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜とを有する光学部品とを備えることを特徴とする。

【0022】

この請求項7記載の投影露光装置によれば、基板ステージ上に搭載された光学部品が光照射面に接着微粒子層を有するため、非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜が接着微粒子層に密着する。非晶質フッ素樹脂自身の機械的な強度は高いため、基材に密着させた撥水性膜の強度は高いものとなる。

【0023】

また、請求項8記載の投影露光装置は、前記接着微粒子層が、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 及びフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の中の少なくとも1つからなる微粒子層により構成されることを特徴とする。

【0024】

この請求項8記載の投影露光装置によれば、光学部品の光照射面に形成される接着微粒子層は、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 及びフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の中の少なくとも1つからなる微粒子層により構成される。この微粒子層は、基材のガラス (主成分  $\text{SiO}_2$ ) と親和性が良く、基材ガラスと程よい密着性が得られる。また、表面に粒子の径に由来する凹凸を生じる。更に、二酸化ケイ素等は紫外線透過率が非常に高い材料であるので、それ自身のレーザ照射耐久性も高い。従って、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 及びフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の中の少なくとも1つ



からなる微粒子層を成膜した後、非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成すると、非晶質フッ素樹脂は、二酸化ケイ素等の微粒子の空隙に入り込み、抱きかかえるように乾燥・固化する。非晶質フッ素樹脂自身の機械的な強度は高いため、基材に密着させた撥水性膜の強度は高いものとなる。

**【0025】**

また、請求項9記載の投影露光装置は、前記光照射面が、基材ガラスを有することを特徴とする。

**【0026】**

また、請求項10記載の投影露光装置は、前記光照射面が、基材ガラス及び前記基材ガラスの少なくとも一部に形成された金属膜を有することを特徴とする。

**【0027】**

この請求項9及び請求項10に記載の投影露光装置によれば、基板ステージ上に搭載されている光学部品の光照射面上に形成された撥水性膜は、レーザ照射耐久性を有することから、投影露光装置の基板ステージ上に搭載されている光学部品の光照射面の撥水性を長期間にわたって維持することができる。

**【発明の効果】****【0028】**

本発明の光学部品によれば、接着微粒子層を形成する二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 及びフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の中の少なくとも1つからなる微粒子層は、基材のガラス (主成分  $\text{SiO}_2$ ) と親和性が良く、基材ガラスと程よい密着性が得られる。また、表面に粒子の径に由来する凹凸を生じる。更に、二酸化ケイ素等は紫外線透過率が非常に高い材料であるので、それ自身のレーザ照射耐久性も高い。従って、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 及びフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の中の少なくとも1つからなる微粒子層を成膜した後、非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成する。非晶質フッ素樹脂は、二酸化ケイ素等の微粒子の空隙に入り込み、抱きかかえるように乾燥・固化する。非晶質フッ素樹脂自身の機械的な強度は高いため、基材に密着させた撥水性膜の強度は高いものとなる。

**【0029】**

また、本発明の光学部品によれば、光照射面に、例えば、フッ化水素によりエッチングしたエッチング面により構成される接着面を有するため、接着面上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成すると、非晶質フッ素樹脂は、接着面の空隙に入り込み、抱きかかえるように乾燥・固化する。非晶質フッ素樹脂自身の機械的な強度は高いため、基材に密着させた撥水性膜の強度は高いものとなる。

**【0030】**

また、本発明の投影露光装置によれば、基板ステージ上に光照射面の撥水性を長期間にわたって維持することができる光学部品を搭載しているため、液浸露光を繰り返した場合においても、光学部品の光照射面上の排水を確実に行うことができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0031】**

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態にかかる投影露光装置の説明を行う。図1は、実施の形態にかかるステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置の概略構成を示す図である。また、以下の説明においては、図1中に示すXYZ直交座標系を設定し、このXYZ直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。XYZ直交座標系は、X軸及びY軸がウエハWに対して平行となるよう設定され、Z軸がウエハWに対して直交する方向に設定されている。図中のXYZ座標系は、実際にはXY平面が水平面に平行な面に設定され、Z軸が鉛直上方向に設定される。

**【0032】**

この実施の形態にかかる投影露光装置は、図1に示すように、露光光源であるArFエキシマレーザ光源を含み、オブティカル・インテグレータ (ホモジナイザー)、視野絞り、コンデンサレンズ等から構成される照明光学系1を備えている。光源から射出された波



長 193 nm の紫外パルス光よりなる露光光（露光ビーム）IL は、照明光学系 1 を通過し、レチクル（マスク）R に設けられたパターンを照明する。レチクル R を通過した光は、両側（又はウエハ W 側に片側）テレセントリックな投影光学系 PL を介して、フォトリソが塗布されたウエハ（基板）W 上の露光領域に所定の投影倍率  $\beta$ （例えば、 $\beta$  は 1/4, 1/5 等）で縮小投影露光する。なお、露光光 IL としては、KrF エキシマレーザ光（波長 248 nm）、F<sub>2</sub> レーザ光（波長 157 nm）等を使用してもよい。

#### 【0033】

また、レチクル R はレチクルステージ RST 上に保持され、レチクルステージ RST には X 方向、Y 方向及び回転方向にレチクル R を微動させる機構が組み込まれている。レチクルステージ RST は、レチクルレーザ干渉計（不図示）によって X 方向、Y 方向及び回転方向の位置をリアルタイムに計測され、且つ制御されている。

#### 【0034】

また、ウエハ W はウエハホルダ（不図示）を介して Z ステージ 9 上に固定されている。また、Z ステージ 9 は、投影光学系 PL の像面と実質的に平行な XY 平面に沿って移動する XY ステージ 10 上に固定されており、ウエハ W のフォーカス位置（Z 方向の位置）及び傾斜角を制御する。Z ステージ 9 は、Z ステージ 9 上に位置する移動鏡 12 を用いたウエハレーザ干渉計 13 によって X 方向、Y 方向及び回転方向の位置をリアルタイムに計測され、且つ制御されている。また、XY ステージ 10 は、ベース 11 上に載置されており、ウエハ W の X 方向、Y 方向及び回転方向を制御する。

#### 【0035】

この投影露光装置に備えられている主制御系 14 は、レチクルレーザ干渉計により計測された計測値に基づいてレチクル R の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置の調整を行なう。即ち、主制御系 14 は、レチクルステージ RST に組み込まれている機構に制御信号を送信し、レチクルステージ RST を微動させることによりレチクル R の位置調整を行なう。

#### 【0036】

また、主制御系 14 は、オートフォーカス方式及びオートレベリング方式によりウエハ W 上の表面を投影光学系 PL の像面に合わせ込むため、ウエハ W のフォーカス位置（Z 方向の位置）及び傾斜角の調整を行なう。即ち、主制御系 14 は、ウエハステージ駆動系 15 に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系 15 により Z ステージ 9 を駆動させることによりウエハ W のフォーカス位置及び傾斜角の調整を行なう。更に、主制御系 14 は、ウエハレーザ干渉計 13 により計測された計測値に基づいてウエハ W の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置の調整を行なう。即ち、主制御系 14 は、ウエハステージ駆動系 15 に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系 15 により XY ステージ 10 を駆動させることによりウエハ W の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置調整を行なう。

#### 【0037】

露光時には、主制御系 14 は、ウエハステージ駆動系 15 に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系 15 により XY ステージ 10 を駆動させることによりウエハ W 上の各ショット領域を順次露光位置にステップ移動させる。即ち、ステップ・アンド・リピート方式によりレチクル R のパターン像をウエハ W 上に露光する動作を繰り返す。

#### 【0038】

この投影露光装置においては、露光波長を実質的に短くし、且つ解像度を向上させるために液浸法が適用されている。ここで、液浸法を適用した液浸型の投影露光装置においては、少なくともレチクル R のパターン像をウエハ W 上に転写している間は、ウエハ W の表面と投影光学系 PL のウエハ W 側の光学素子 4 の先端面（下面）との間に所定の液体 7 が満たされている。投影光学系 PL は、投影光学系 PL を構成する石英または蛍石により形成された複数の光学素子を収納する鏡筒 3 を備えている。この投影光学系 PL においては、最もウエハ W 側の光学素子 4 が蛍石により形成されており、光学素子 4 のウエハ W 側の先端部 4A（図 2 参照）のみが液体 7 と接触するように構成されている。これによって、金属からなる鏡筒 3 の腐食等が防止されている。

## 【0039】

ここで、光学素子4の基材は蛍石であり、その蛍石の成膜面の結晶方位は(111)面である。また、光学素子4の先端部4A、即ち、液体7と接触する部分には、単層膜により構成される溶解防止膜としてフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)が真空蒸着法により成膜されている。

## 【0040】

また、液体7としては、半導体製造工場等で容易に大量に入手できる純水が使用されている。なお、純水は不純物の含有量が極めて低いため、ウエハWの表面を洗浄する作用が期待できる。

## 【0041】

図2は、ウエハステージに搭載されている光学部品を示すと共に、投影光学系PLの光学素子4の先端部4A及びウエハWと、その先端部4AをX方向に挟む2対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。また、図3は、ウエハステージに搭載されている光学部品の構成を示す図である。更に、図4は、投影光学系PLの光学素子4の先端部4Aと、その先端部4AをY方向に挟む2対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

## 【0042】

図2に示すように、ウエハステージ(Zステージ9)上には、露光光の照射量をモニタするための照射量モニタの光入射窓(光照射面)50、露光光の照度むらを検出するための照度むらセンサの光入射窓(光照射面)52など光学部品が搭載されている。また、投影光学系の光学特性等の計測を行う空間像計測装置(AIS系)の指標板(光照射面)54、レチクルのアライメントの際に用いられるフィデューシャルマーク(FM)(光照射面)56などの光学部品が搭載されている。ここで照射量モニタの光入射窓(光照射面)50、照度むらセンサの光入射窓(光照射面)52は、石英ガラス60により構成され、その表面に二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)により形成される微粒子層(接着微粒子層)62が成膜され、微粒子層の表面に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜64が成膜されている。

## 【0043】

また、空間像計測装置(AIS系)の指標板54、フィデューシャルマーク(FM)56は、石英ガラス及びこの石英ガラスの表面に形成されたクロム(金属)パターンより構成され、その表面に二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)により形成される微粒子層(接着微粒子層)が成膜され、微粒子層の表面に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜が成膜されている。

## 【0044】

この実施の形態にかかる投影露光装置は、液体7の供給を制御する液体供給装置5及び液体7の排出を制御する液体回収装置6を備えている。液体供給装置5は、液体7のタンク(図示せず)、加圧ポンプ(図示せず)、温度制御装置(図示せず)等により構成されている。また、液体供給装置5には、図2に示すように、供給管21を介して先端部4Aの+X方向側に細い先端部を有する排出ノズル21aが、供給管22を介して先端部4Aの-X方向側に細い先端部を有する排出ノズル22aが接続されている。また、液体供給装置5には、図3に示すように、供給管27を介して先端部4Aの+Y方向側に細い先端部を有する排出ノズル27aが、供給管28を介して先端部4Aの-Y方向側に細い先端部を有する排出ノズル28aが接続されている。液体供給装置5は、温度制御装置により液体7の温度を調整し、排出ノズル21a、22a、27a、28aの中の少なくとも1つの排出ノズルより、供給管21、22、27、28の中の少なくとも1つの供給管を介して温度調整された液体7をウエハW上に供給する。なお、液体7の温度は、温度制御装置により、例えばこの実施の形態にかかる投影露光装置が収納されているチャンバ内の温度と同程度に設定される。

## 【0045】

液体回収装置6は、液体7のタンク(図示せず)、吸引ポンプ(図示せず)等により構成されている。また、液体回収装置6には、図2に示すように、回収管23を介して先端部4Aの-X方向側に広い先端部を有する流入ノズル23a、23bが、回収管24を介



して先端部 4 A の + X 方向側に広い先端部を有する流入ノズル 2 4 a、2 4 b が接続されている。なお、流入ノズル 2 3 a、2 3 b、2 4 a、2 4 b は、先端部 4 A の中心を通り X 軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。また、液体回収装置 6 には、図 4 に示すように、回収管 2 9 を介して先端部 4 A の - Y 方向側に広い先端部を有する流入ノズル 2 9 a、2 9 b が、回収管 3 0 を介して先端部 4 A の + Y 方向側に広い先端部を有する流入ノズル 3 0 a、3 0 b が接続されている。なお、流入ノズル 2 9 a、2 9 b、3 0 a、3 0 b は、先端部 4 A の中心を通り Y 軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。

#### 【0046】

液体回収装置 6 は、流入ノズル 2 3 a 及び 2 3 b、2 4 a 及び 2 4 b、2 9 a 及び 2 9 b、3 0 a 及び 3 0 b の中の少なくとも 1 つの流入ノズルより、回収管 2 3、2 4、2 9、3 0 の中の少なくとも 1 つの回収管を介して液体 7 をウエハ W 上から回収する。

#### 【0047】

次に、液体 7 の供給及び回収方法について説明する。図 2 において、実線で示す矢印 2 5 A の方向（- X 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 2 1 及び排出ノズル 2 1 a を介して光学素子 4 の先端部 4 A とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 2 3 及び流入ノズル 2 3 a、2 3 b を介してウエハ W 上から液体供給装置 5 により先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を矢印 2 5 B の方向（- X 方向）に流れており、ウエハ W と光学素子 4 との間は液体 7 により安定に満たされる。

#### 【0048】

一方、図 2 において、鎖線で示す矢印 2 6 A の方向（+ X 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 2 2 及び排出ノズル 2 2 a を介して光学素子 4 の先端部 4 A とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 2 4 及び流入ノズル 2 4 a、2 4 b を介して、液体供給装置 5 により先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を矢印 2 6 B の方向（+ X 方向）に流れており、ウエハ W と光学素子 4 との間は液体 7 により安定に満たされる。

#### 【0049】

また、ウエハ W を Y 方向にステップ移動させる際には、Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行なう。即ち、図 4 において、実線で示す矢印 3 1 A の方向（- Y 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 2 7 及び排出ノズル 2 7 a を介して、液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 2 9 及び流入ノズル 2 9 a、2 9 b を介して、液体供給装置 5 により先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 は、光学素子 4 の先端部 4 A の直下の露光領域上を矢印 3 1 B の方向（- Y 方向）に流れる。

#### 【0050】

また、ウエハ W を + Y 方向にステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 2 8 及び排出ノズル 2 8 a を介して、液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 3 0 及び流入ノズル 3 0 a、3 0 b を介して、液体供給装置 5 により先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 は、光学素子 4 の先端部 4 A の直下の露光領域上を + Y 方向に流れる。

#### 【0051】

なお、X 方向または Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行うノズルだけでなく、例えば斜めの方向から液体 7 の供給及び回収を行うためのノズルを設けてもよい。

#### 【0052】

次に、液体 7 の供給量及び回収量の制御方法について説明する。図 5 は、投影光学系 P L を構成する光学素子 4 とウエハ W の間に液体 7 を供給及び回収している状態を示す図である。図 5 に示すように、ウエハ W が矢印 2 5 A の方向（- X 方向）に移動している場合において、排出ノズル 2 1 a より供給された液体 7 は、矢印 2 5 B の方向（- X 方向）に

流れ、流入ノズル 23 a, 23 b により回収される。ウエハ W が移動中であっても光学素子 4 とウエハ W との間に充填される液体 7 の量を一定に保つため、液体 7 の供給量と回収量とを等しくする。また、XY ステージ 10 (ウエハ W) の移動速度に基づいて液体 7 の供給量及び回収量を調整する。液体 7 の供給量及び回収量を調整することにより、液体 7 は光学素子 4 とウエハ W との間に常時満たされる。

#### 【0053】

この実施の形態にかかる光学部品によれば、接着微粒子層を形成する二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) からなる微粒子層は、基材のガラス (主成分  $\text{SiO}_2$ ) と親和性が良く、基材のガラスと程よい密着性を得ることができる。また、表面に粒子の径に由来する凹凸を生じる。更に、二酸化ケイ素等は紫外線透過率が非常に高い材料であるので、それ自身のレーザ照射耐久性も高い。従って、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) からなる微粒子層を成膜した後、非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成する。非晶質フッ素樹脂は、二酸化ケイ素等の微粒子の空隙に入り込み、抱きかかえるように乾燥・固化する。非晶質フッ素樹脂自身の機械的な強度は高いため、基材に密着させた撥水膜の強度は高いものとなる。

#### 【0054】

また、光照射面上に形成された撥水性膜は、レーザ照射耐久性を有することから、投影露光装置の基板ステージ上に搭載されている光学部品の光照射面の撥水性を長期間にわたって維持することができる。

#### 【0055】

また、この実施の形態にかかる投影露光装置によれば、基板ステージ上に光照射面の撥水性を長期間にわたって維持することができる光学部品を搭載しているため、液浸露光を繰り返した場合においても、光学部品の光照射面上の排水を確実に行うことができる。

#### 【0056】

なお、上述の実施の形態においては、光学部品の光照射面上に二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) からなる微粒子層により構成される接着微粒子層を成膜した上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を成膜しているが、光照射面の表面に二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 及びフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の中の少なくとも 1 つからなる微粒子層により構成される接着微粒子層を成膜した上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を成膜するようにしても良い。この場合においても、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) からなる微粒子層により構成される接着微粒子層を成膜した上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を成膜した場合と同様に、撥水性膜をレーザ照射耐久性に優れたものとすることができる。

#### 【0057】

また、上述の実施の形態においては、光学部品の光照射面上に二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) からなる微粒子層により構成される接着微粒子層を成膜した上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を成膜しているが、図 6 に示すように、石英ガラス 66 により形成される光照射面の表面に例えば、フッ化水素によりエッチングしたエッチング面により構成される接着面 68 を形成し、接着面 68 の表面に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜 70 を成膜するようにしてもよい。この場合には、光照射面にフッ化水素によりエッチングしたエッチング面により構成される接着面を有するため、接着面上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成すると、非晶質フッ素樹脂は、接着面の空隙に入り込み、抱きかかえるように乾燥・固化する。非晶質フッ素樹脂自身の機械的な強度は高いため、基材に密着させた撥水膜の強度は高いものとなる。

#### 【0058】

また、上述の実施の形態においては、光照射面が基材ガラスと基材ガラスの表面の一部に形成された金属膜を有し、その上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成しているが、基材ガラスと基材ガラスの全面に形成された金属膜を有し、その上に非晶質フッ素樹脂により構成される撥水性膜を形成するようにしても良い。このような光学部品は、投影レンズの透過率などをモニタする際に用いられる高反射板として用いられる。

#### 【0059】



また、上述の実施の形態においては、基材ガラスとして石英ガラスを用いているが、低膨張ガラスを用いても良い。

#### 【0060】

また、上述の各実施の形態においては、ウエハの表面と投影光学系のウエハ側の蛍石により形成された光学素子との間を液体により満たしているが、ウエハの表面と投影光学系のウエハ側の蛍石により形成された光学素子との間の一部に液体を介在させるようにしてもよい。

#### 【0061】

また、上述の各実施の形態においては、液体7として純水を使用した。液体としては、純水に限らず、露光光に対する透過性があるだけ屈折率が高く、投影光学系やウエハ表面に塗布されているフォトレジストに対して安定なもの（例えばセダー油等）を使用することもできる。

#### 【0062】

また、上述の各実施の形態においては、投影光学系PLとウエハ（基板）Wとの間を局部的に液体で満たす露光装置を採用しているが、特開平6-124873号公報に開示されているような露光対象の基板を保持したステージを液槽の中で移動させる液浸露光装置や、特開平10-303114号公報に開示されているようなステージ上に所定深さの液体槽を形成し、その中に基板を保持する液浸露光装置にも本発明を適用可能である。

#### 【0063】

また、本発明は、特開平10-163099号公報、特開平10-214783号公報、特表2000-505958号公報等を開示されているように、ウエハ等の被処理基板を別々に載置してXY方向に独立に移動可能な2つのステージを備えたツインステージ型の露光装置にも適用できる。

#### 【実施例1】

##### 【0064】

成膜を施す光学部品（石英ガラス）の光照射面の表面を、超音波を照射する自動洗浄装置により洗浄することにより、またはアルコールをしみこませた布などで払拭することによって高度に清浄に洗浄する。

##### 【0065】

次に、平均粒径80nmの $MgF_2$ の微粒子をアルカリ溶液に安定に分散させたコート液を光学部品の表面に相当量滴下し、高速回転装置でスピコートを行う。コート液が流動性を失うまでに乾燥したら高速回転装置から光学部品を取り外し、コート液を完全に乾燥させるために約150℃の乾燥炉で1～2時間乾燥させる。室温までに冷却された光学部品にさらに非晶質フッ素樹脂（旭硝子（株）の「サイトップ」）を溶解したコート液を相当量滴下し、高速回転装置でスピコートを行う。コート液が流動性を失うまでに乾燥したら高速回転装置から光学部品を取り外し、コート液を完全に乾燥させるために約100℃の乾燥炉で1～2時間乾燥させる。上述の工程により基材ガラス（石英ガラス）上に $MgF_2$ 膜及び非晶質フッ素樹脂膜を有する光学部品が製造される。

#### 【実施例2】

##### 【0066】

成膜を施す光学部品（石英ガラス）の光照射面の表面を、超音波を照射する自動洗浄装置により洗浄することにより、またはアルコールをしみこませた布などで払拭することによって高度に清浄に洗浄する。

##### 【0067】

次に、平均粒径80nmの $SiO_2$ の微粒子をアルカリ溶液に安定に分散させたコート液を光学部品の表面に相当量滴下し、高速回転装置でスピコートを行う。コート液が流動性を失うまでに乾燥したら高速回転装置から光学部品を取り外し、コート液を完全に乾燥させるために約150℃の乾燥炉で1～2時間乾燥させる。室温までに冷却された光学部品にさらに非晶質フッ素樹脂（旭硝子（株）の「サイトップ」）を溶解したコート液を相当量滴下し、高速回転装置でスピコートを行う。コート液が流動性を失うまでに乾燥

したら高速回転装置から光学部品を取り外し、コート液を完全に乾燥させるために約 100℃の乾燥炉で1～2時間乾燥させる。上述の工程により基材ガラス（石英ガラス）上に SiO<sub>2</sub> 膜及び非晶質フッ素樹脂膜を有する光学部品が製造される。

#### 【実施例 3】

##### 【0068】

0.2 nm RMS 程度の粗さまでに高精度に研磨された光学部品（石英ガラス）の表面を 5% に希釈したフッ化水素酸に 5 秒間浸漬した後、純水にてフッ化水素酸をすすぎ、アルコールをしみこませた布などで払拭する。この表面に非晶質フッ素樹脂（旭硝子（株）の「サイトップ」）を溶解したコート液を相当量滴下し、高速回転装置でスピンコートを行う。コート液が流動性を失うまでに乾燥したら高速回転装置から光学部品を取り外し、コート液を完全に乾燥させるために約 100℃の乾燥炉で1～2時間乾燥させる。上述の工程により基材ガラス（石英ガラス）上に非晶質フッ素樹脂膜を有する光学部品が製造される。

#### 【比較例】

##### 【0069】

成膜を施す光学部品（石英ガラス）の光照射面の表面を、超音波を照射する自動洗浄装置により洗浄することにより、またはアルコールをしみこませた布などで払拭することによって高度に清浄に洗浄する。次に、非晶質フッ素樹脂（旭硝子（株）の「サイトップ」）を溶解したコート液を相当量滴下し、高速回転装置でスピンコートを行う。

##### 【0070】

コート液が流動性を失うまでに乾燥したら高速回転装置から光学部品を取り外し、コート液を完全に乾燥させるために約 100℃の乾燥炉で1～2時間乾燥させる。上述の工程により基材ガラス（石英ガラス）上に非晶質フッ素樹脂膜を有する光学部品が製造される。

#### （剥離テスト）

上述の実施例1～3及び比較例について、セロハン粘着テープを用いた剥離テスト（テープテスト）を行った。テープテストは、ニチバン株式会社のセロハン粘着テープ（JIS-468006）、幅 18 mm を使用し、テープを貼り付けた時、3 回強く指のひらで擦り付け、すばやく垂直に剥がすことによる膜の剥がれの程度を判断した。

##### 【0071】

評価値の基準としては、撥水コートに φ 5 mm 以上の剥離がある場合を「剥離発生」とし、それ以外のものを「剥離なし」とした。

#### （試験結果）

実施例1	0 / 3 個	剥離なし
実施例2	0 / 3 個	剥離なし
実施例3	0 / 3 個	剥離なし
比較例	3 / 3 個	剥離発生

この試験結果から明らかなように、実施例1～実施例3の撥水性膜は、基材ガラスに強力に接着されている。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0072】

【図1】本発明の実施の形態において使用される投影露光装置の概略構成を示す図である。

【図2】実施の形態にかかるウエハステージ上に搭載されている光学部品、投影光学系の光学素子の先端部と X 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図3】実施の形態にかかるウエハステージ上に搭載されている光学部品の構成図である。

【図4】実施の形態にかかる投影光学系の光学素子の先端部と、Y 方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図5】実施の形態にかかる光学素子とウエハとの間への液体の供給及び回収の様子を示す要部の拡大図である。

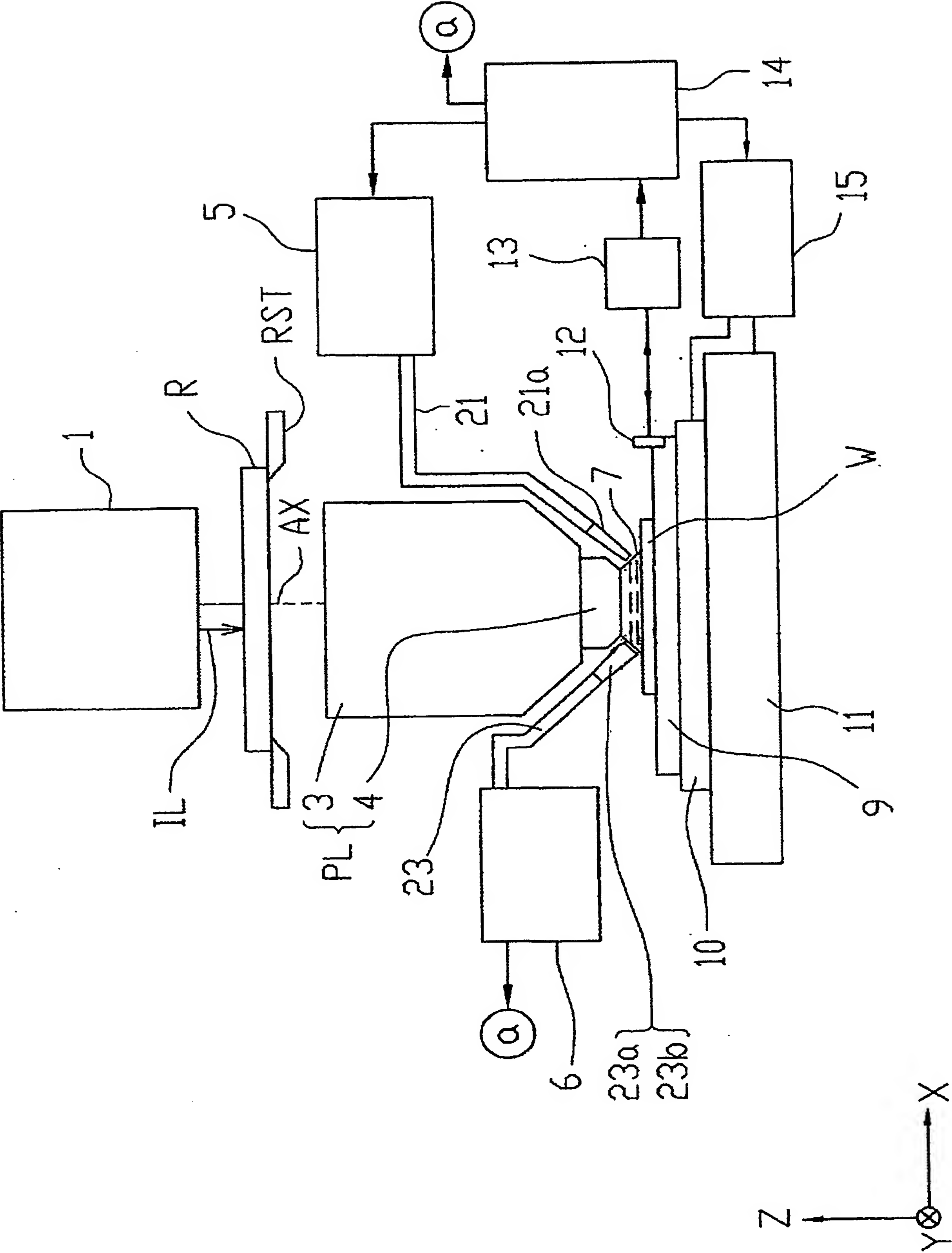
【図6】実施の形態にかかるウエハステージ上に搭載されている光学部品の構成図である。

【符号の説明】

【0073】

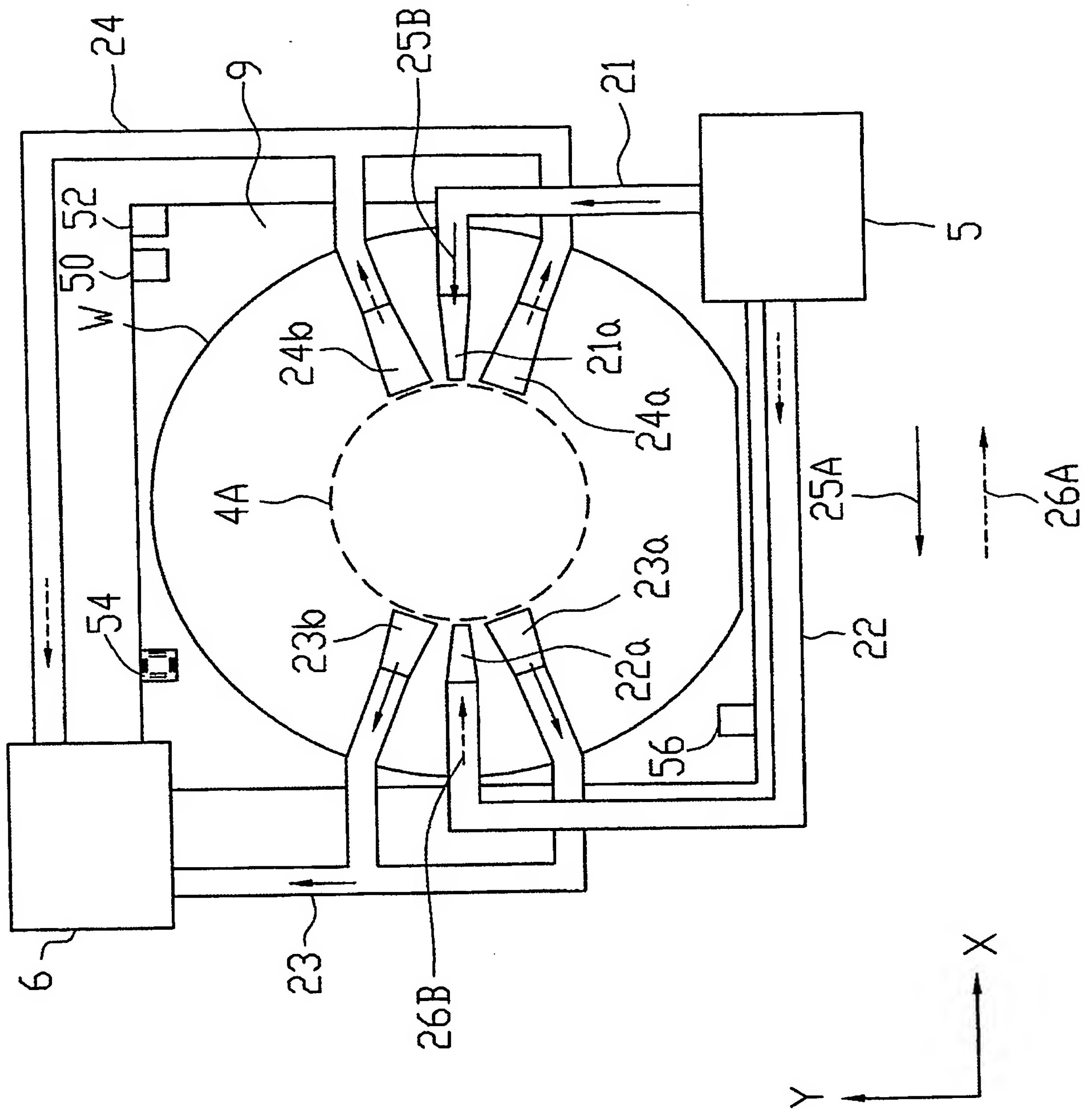
R・・・レチクル、PL・・・投影光学系、W・・・ウエハ、1・・・照明光学系、4・・・光学素子、5・・・液体供給装置、6・・・液体回収装置、7・・・液体、9・・・Zステージ、10・・・XYステージ、14・・・主制御系、21, 22・・・供給管、21a～21c, 22a～22c・・・排出ノズル、23, 24・・・回収管、23a, 23b, 24a, 24b・・・流入ノズル、50, 52・・・光入射窓、54・・・指標板、56・・・フィデューシャルマーク。

【書類名】 図面  
【図 1】

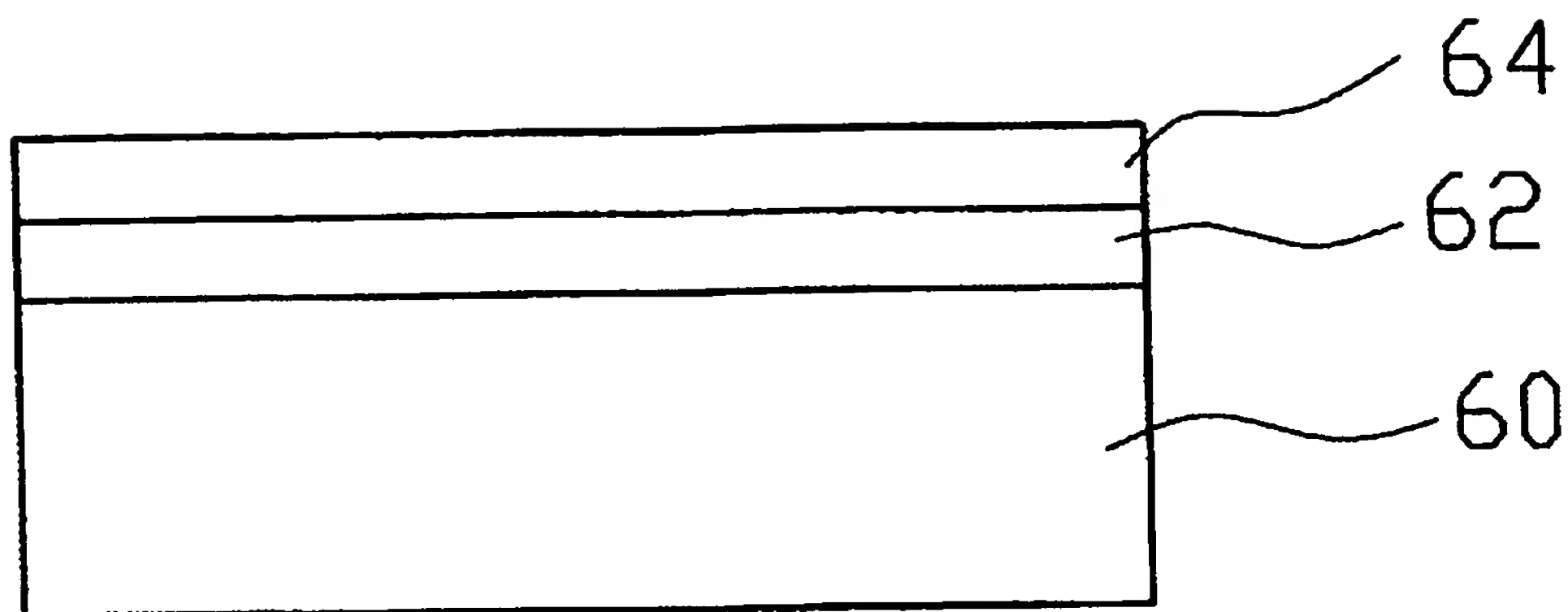




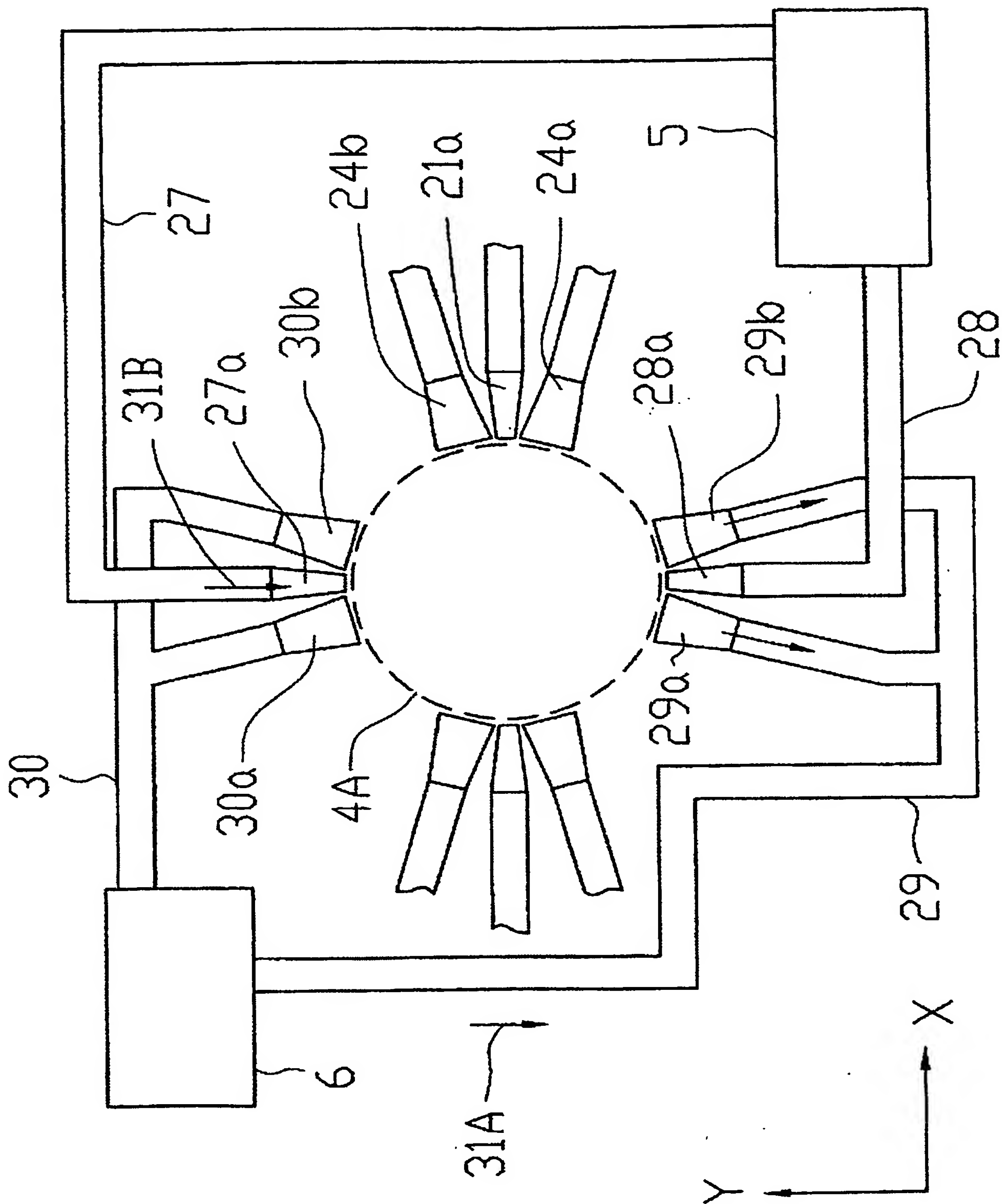
【図 2】



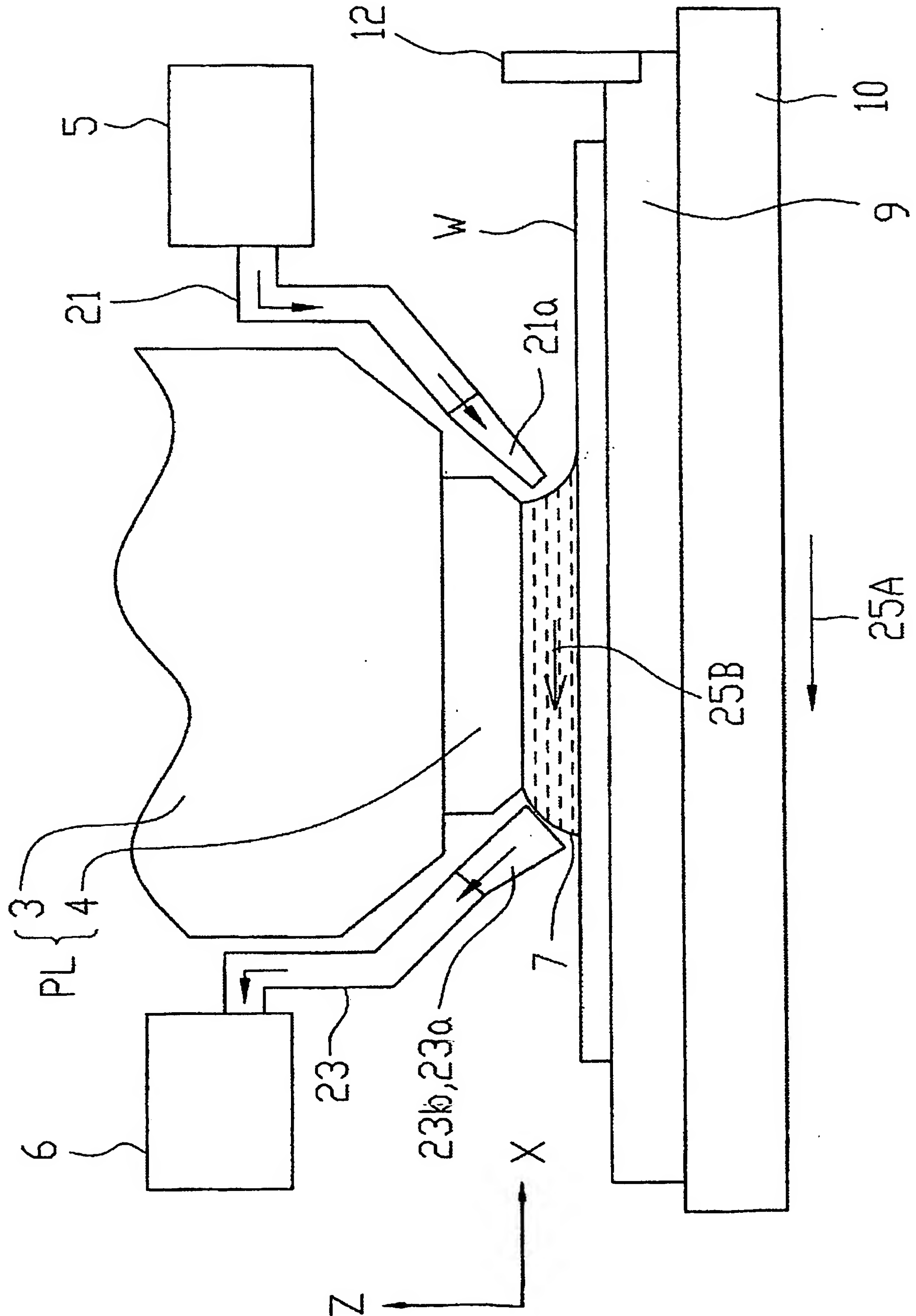
【図 3】



【図 4】

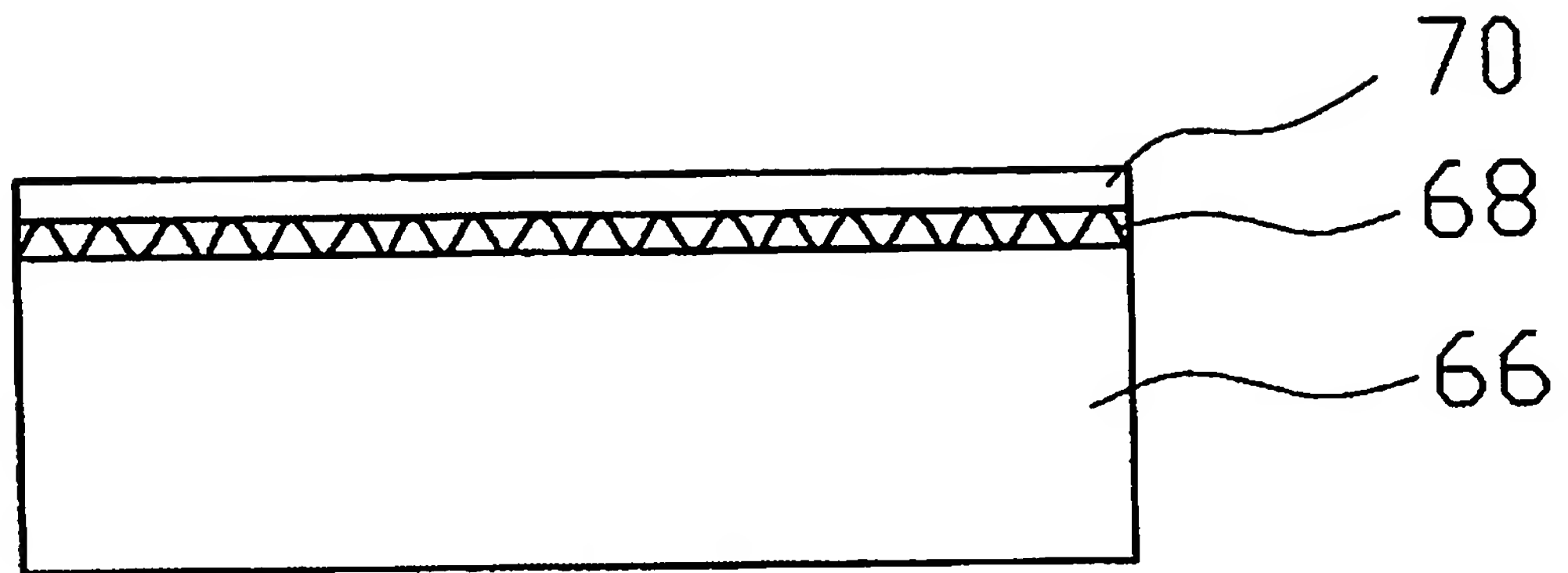


【図 5】





【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫外レーザ照射耐久性を備えた撥水性膜を有する光学部品、及び該光学部品を搭載した投影露光装置を提供する。

【解決手段】 露光ビームでマスクRを照明し、投影光学系PLを介してマスクのパターンを基板ステージ上に保持される基板W上に転写し、基板の表面と投影光学系の基板側の光学素子4との間に所定の液体7を介在させた投影露光装置の基板ステージ上に搭載される光学部品であって、露光ビームにより照射される光照射面と、光照射面の表面に形成された接着微粒子層と、接着微粒子層の表面に形成された撥水性膜とを備える。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 4 2 4 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 1 1 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号

氏 名

株式会社ニコン